



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: C 25 D

9/02

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11)

623 608

(21) Numéro de la demande: 14178/77

(22) Date de dépôt: 21.11.1977

(24) Brevet délivré le: 15.06.1981

(45) Fascicule du brevet
publié le: 15.06.1981

(73) Titulaire(s):
Battelle Memorial Institute, Carouge GE

(72) Inventeur(s):
Augusto Porta, Genève
Bernard Wahl, Grand-Lancy
Marie-Anick Gillot, Onex

(74) Mandataire:
Blasco Dousse, Carouge GE

(54) Procédé de fabrication d'une couche électropolymérisée sur la surface d'une tôle d'acier.

(57) On forme un bain d'une solution aqueuse ou hydro-organique à pH inférieur à 5, qui contient au moins deux monomères vinyliques ou acryliques et un initiateur dont la concentration est limitée afin d'éviter une polymérisation en masse.

On immerge dans ce bain une tôle formant cathode et une contre-électrode, et on applique une tension dont on limite la valeur de manière que des espèces radicalaires ou ioniques radicalaires soient produites en nombre suffisant pour initier la polymérisation sur la surface de la tôle, tout en l'évitant au sein du bain, et que cette tension permette de commander la croissance de la couche électropolymérisée.

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication d'une couche électropolymérisée sur la surface d'une tôle d'acier ayant subi ou non un traitement de surface, caractérisé par le fait:

— que l'on forme un bain d'une solution aqueuse ou hydro-organique acide présentant un pH inférieur à 5 et contenant au moins deux monomères vinyliques ou acryliques et un initiateur de polymérisation dissous, la concentration de l'initiateur étant limitée à une valeur permettant d'accélérer l'électropolymérisation desdits monomères sur ladite surface, tout en empêchant leur polymérisation en masse au sein de ce bain;

— que l'on immerge ladite tôle dans ce bain avec ladite surface en regard d'une contre-électrode inerte dans ce bain, en reliant respectivement cette tôle et cette contre-électrode aux bornes négative et positive d'une source de courant;

— que l'on applique entre cette tôle et cette contre-électrode une tension dont on limite la valeur de manière que cette tension permette de produire, à proximité de la surface de cette tôle, des espèces radicalaires ou ioniques radicalaires en nombre suffisant pour initier la polymérisation sur cette surface, tout en évitant la polymérisation en masse au sein du bain, et que cette tension permette d'autre part de commander la croissance de la couche électropolymérisée sur cette surface jusqu'à ce qu'elle atteigne l'épaisseur désirée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la solution formant le bain contient un monomère principal et un comonomère en quantité beaucoup plus faible que le monomère principal.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le monomère principal est le diacétoneacrylamide.

4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé par le fait que la concentration du monomère principal dans le bain est de l'ordre de 1 mol/l.

5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que le bain de solution contient un comonomère dont la quantité est inférieure à 1% en poids du monomère principal.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le comonomère est l'acrylate de 2-éthylhexyle ou le styrène.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le comonomère est le styrène et que le bain est formé d'une solution hydro-organique comprenant du carbonate de propylène comme solvant organique.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le pH de la solution du bain est compris entre 3 et 5.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'initiateur est un persulfate ou un peroxyde dont la quantité est comprise entre 0,005 et 0,5% en poids des monomères contenus dans le bain.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'initiateur est le persulfate de sodium dont la quantité est comprise entre 0,1 et 0,2% en poids des monomères contenus dans le bain.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'initiateur est le peroxyde d'hydrogène dont la quantité est comprise entre 0,005 et 0,1% en poids des monomères contenus dans le bain.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l'on limite la polarisation cathodique de la tôle d'acier à une valeur inférieure à 0,5 V.

La présente invention a trait à l'électropolymérisation qui est une polymérisation électrochimique initiée par le passage d'un courant électrique dans une cellule électrolytique.

On a déjà proposé depuis plusieurs années de fabriquer des couches électropolymérisées sur divers supports métalliques, en particulier des monomères acryliques ou vinyliques ont été polymérisés sur cathode. L'expérience a démontré qu'il y a, au début du passage de courant, une phase d'induction après laquelle l'électropolymérisation est déclenchée puis, au fur et à mesure que se recouvre l'électrode, la densité de courant décroît de façon continue ainsi que le taux de croissance du polymère.

On a pu obtenir ainsi en des temps plus ou moins longs des couches électropolymérisées très minces, d'une épaisseur de quelques microns.

Or, le développement de la couche électropolymérisée dépend de nombreux paramètres tels que le matériau et l'état de surface de l'électrode sur laquelle se forme cette couche, la composition du bain utilisé et le potentiel appliqué ainsi que le courant pour effectuer l'électropolymérisation.

Divers essais connus ont consisté à modifier chaque fois un ou plusieurs desdits paramètres, mais il n'en a été tiré jusqu'ici aucune corrélation promettant d'assurer une électropolymérisation de façon vraiment reproductible.

Ainsi, par exemple, on a proposé d'ajouter un initiateur au bain afin d'augmenter la vitesse de polymérisation. Toutefois, il s'est avéré que la polymérisation peut s'effectuer au sein du bain aussi bien qu'à la surface de l'électrode, de telle sorte que la croissance d'une couche électropolymérisée sur cette surface s'obtient d'une façon presque aléatoire.

Le but de la présente invention est de permettre une fabrication rapide et reproductible d'une couche électropolymérisée sur une tôle d'acier ayant subi ou non un traitement de surface préalable.

A cette fin, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une couche électropolymérisée sur la surface d'une tôle d'acier ayant subi ou non un traitement de surface, caractérisé par le fait:

— que l'on forme un bain d'une solution aqueuse ou hydro-organique acide présentant un pH inférieur à 5 et contenant au moins deux monomères vinyliques ou acryliques et un initiateur de polymérisation dissous, la concentration de l'initiateur étant limitée à une valeur permettant d'accélérer l'électropolymérisation desdits monomères sur ladite surface, tout en empêchant leur polymérisation en masse au sein de ce bain;

— que l'on immerge ladite tôle dans ce bain avec ladite surface en regard d'une contre-électrode inerte dans ce bain, en reliant respectivement cette tôle et cette contre-électrode aux bornes négative et positive d'une source de courant;

— que l'on applique entre cette tôle et cette contre-électrode une tension dont on limite la valeur de manière qu'il se forme, à proximité de la surface de cette tôle, des espèces radicalaires ou ioniques radicalaires en nombre suffisant pour initier la polymérisation sur cette surface, tout en évitant la polymérisation en masse au sein du bain, et que cette tension permette, d'autre part, de commander la croissance de la couche électropolymérisée sur cette surface jusqu'à ce qu'elle atteigne l'épaisseur désirée.

On utilise dans ce procédé un monomère principal très soluble dans l'eau et un monomère qui peut avoir une solubilité très faible dans l'eau. Parmi les monomères acryliques ou vinyliques venant en ligne de compte pour la mise en œuvre de l'invention, on peut citer notamment:

— comme monomère principal: l'acide acrylique ou méthacrylique, l'acrylamide, le diacétoneacrylamide;

— comme comonomère: l'acétate ou chlorure de vinyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le styrène.

La concentration du monomère principal servant à fabriquer la couche désirée sera de préférence de l'ordre de 1 mol/l du bain.

Le bain d'électropolymérisation contiendra, en outre, une très faible quantité d'un initiateur soluble dans l'eau, de type persulfate ou peroxyde, tel que le persulfate d'ammonium ou le peroxyde d'hydrogène par exemple.

De plus, ce bain pourra contenir une faible proportion d'un réticulant et un ou plusieurs surfactants destinés à favoriser la formation de la couche.

En outre, une série d'essais effectués sur une tôle d'acier phosphatée avec un bain de polymérisation dont on a fait varier le pH ont démontré que la couche phosphatée est attaquée lorsque le pH se situe en dessous de pH 3. Une électropolymérisation satisfaisante sur l'acier phosphaté ne semble donc possible que lorsque le pH du bain est au moins égal à 3. D'autre part, l'expérience a montré que des pH de l'ordre de 5 et plus entravaient l'électropolymérisation sur la cathode.

Ainsi, le pH du bain d'électropolymérisation utilisé conformément à la présente invention, et contenant une très faible quantité d'initiateur sera avantageusement maintenu dans une gamme comprise entre 3 et 5, afin de pouvoir assurer une électropolymérisation cathodique satisfaisante sur tôle d'acier dans tous les cas et, notamment, sur une tôle d'acier ayant subi un traitement de surface, tout en obtenant une polymérisation en masse au sein du bain.

L'invention peut être illustrée à l'aide des exemples ci-après et du dessin annexé dans lequel les fig. 1 et 2 montrent schématiquement en élévation et en plan respectivement une cellule électrolytique utilisée pour effectuer l'électropolymérisation.

Cette cellule électrolytique est une cellule cylindrique en verre (1) (fig. 1 et 2), d'un volume d'environ 2 l. Elle est munie de deux anodes planes (A1, A2) formées chacune par une grille de titane platiné, suspendues verticalement sur un support commun (2); l'écart entre ces anodes est de 35 mm.

Cette cellule est en outre ouverte à l'atmosphère ambiante et contient un bain d'électrolyse (B) qui sera décrit dans les exemples ci-après.

Une cathode plane (C) est suspendue verticalement sur un support (3) avec un écart égal entre cette cathode et chacune des deux anodes (A1) et (A2). Cette cathode (C) est constituée par un échantillon à revêtir de part et d'autre par électropolymérisation.

La cathode (C) et les anodes (A1), (A2) sont destinées à être reliées respectivement aux bornes négative et positive d'une source de courant continu (non représentée) permettant d'appliquer une tension réglable (V_c) entre ces électrodes et de maintenir la cathode à un potentiel constant.

Dans les exemples ci-après, les échantillons à revêtir sont des plaquettes rectangulaires en tôle d'acier d'une épaisseur de 1 mm.

Comme il apparaît par ailleurs dans les fig. 1 et 2, la cellule décrite et utilisée dans les exemples ci-après n'est pas divisée par un séparateur placé entre les électrodes, comme c'était généralement le cas dans les cellules utilisées jusqu'ici pour l'électropolymérisation. En effet, des essais comparatifs avec une cellule munie ou non d'un séparateur ont démontré qu'il est possible de travailler sans séparateur lors de la mise en œuvre de la présente invention.

Exemple 1:

Une couche électropolymérisée, destinée par exemple à servir de couche primaire de protection contre la corrosion, est fabriquée sur des échantillons rectangulaires en tôle d'acier ($70 \times 20 \times 1$ mm) dans une cellule telle que représentée schématiquement sur les fig. 1 et 2 et décrite ci-dessus.

On prépare une solution aqueuse de la manière suivante:

— on forme d'abord un mélange comprenant:

— solvant: eau.

— Monomères: DAA (Diacétoneacrylamide) 1M: 169,2 g/l; EHA (acrylate de 2-éthylhexyle) en excès.

— Surfactants: Triton type X-405 (fabricant Rohm and Haas = alkylphénylpolyéthylèneglycol): 4,7 g/l; dodécylhydrogénosulfate de sodium: 4,7 g/l.

On soumet ce mélange à une agitation violente, puis à une décantation, de manière à éliminer l'EHA en excès et à obtenir

ainsi une première solution aqueuse homogène saturée en EHA (< 1 g/l).

On mélange ensuite à cette première solution homogène les constituants suivants:

Initiateur: $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ (environ 0,1% en poids des monomères DAA et EHA): 0,2 g/l.

Réticulant: N,N'-méthylènebisacrylamide: 0,7 g/l.

Electrolyte: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{pH } 3$.

La solution aqueuse homogène à pH 3 est ensuite versée dans la cellule électrolytique pour y former un bain d'électropolymérisation, représenté par la référence (B) sur la fig. 1, dans lequel on immerge chaque échantillon constituant la cathode (C) disposée en regard des anodes (A1) et (A2) avec un écart de 17 mm entre cette cathode et chacune de ces anodes.

Dans une première série d'essais, on a utilisé des échantillons en tôle d'acier nue dont la surface était décapée à l'acide, dont le potentiel en circuit ouvert (OCV) dans le bain, mesuré par rapport à une électrode standard au calomel saturé, correspondait à -600 mV/ECS.

L'électropolymérisation était alors effectuée en appliquant une faible tension (inférieure à 1,5 V) à la cellule et en maintenant l'échantillon (C) à un potentiel cathodique constant qui correspondait dans les essais différents de cette série à -750 , -850 et -940 mV/ECS, soit une très faible polarisation cathodique de 150, 250 et 340 mV.

La densité initiale du courant d'électrolyse correspondant qui passait dans la cellule au début de l'électropolymérisation était par ailleurs également très faible dans ces trois essais soit: 0,15, 0,21 et 0,21 mA/cm².

Ce courant très faible décroissait rapidement, pendant qu'une couche électropolymérisée se formait sur les deux faces de l'échantillon (C), et se stabilisait au bout de 1 à 2 mn. Chaque échantillon ainsi revêtu en 1 à 2 mn était sorti de la cellule, rincé à l'eau et séché dans une étuve à circulation forcée d'air à 65°C . On obtint ainsi une couche assez adhérente de copolymère (P DAA-EHA), d'une épaisseur uniforme de 40 μ , sur les deux faces de chaque échantillon.

Des essais comparatifs de plus longue durée (4 mn) ont démontré que la croissance de la couche s'arrêtait lorsque la stabilisation du courant était réalisée.

Exemple 2:

Cet exemple est donné en variante de l'exemple précédent.

On a procédé de la même manière que dans l'exemple 1 pour effectuer une deuxième série d'essais au moyen du même bain d'électropolymérisation que celui déjà décrit, sur des échantillons de taille analogue ($70 \times 20 \times 1$ mm).

Toutefois, la tôle d'acier utilisée dans cette deuxième série présentait une surface phosphatée au lieu d'une surface nue.

Dans ce cas, le potentiel de la tôle phosphatée immergée dans le bain, mesuré en circuit ouvert (OCV), était égal à -660 mV/ECS, soit légèrement plus bas que dans le cas précédent de la tôle nue décapée.

Le potentiel cathodique appliqué dans ce cas a été de -900 à -950 mV/ECS; la densité du courant d'électrolyse initial passant alors dans la cellule était comprise entre 0,10 et 0,12 mA/cm².

Pour des polarisations cathodiques identiques, le courant d'électrolyse initial était donc plus faible dans le cas d'une tôle phosphatée que dans le cas d'une tôle nue (exemple 1). Ce courant d'électrolyse décroissait et se stabilisait au bout de 1 à 2 mn.

Chaque échantillon revêtu était alors sorti du bain, rincé et séché à l'étuve, comme il est décrit dans l'exemple 1.

On obtient ainsi sur la tôle phosphatée une couche uniforme de copolymère (PDAA-EPHA) d'une épaisseur de 20 μ .

Un test de pliage à angle droit effectué sur les échantillons ainsi revêtus a montré que la couche déposée adhérait parfaitement sur la tôle phosphatée.

Un essai comparatif de plus longue durée (5 mn) a de nouveau montré que la croissance de la couche électropolymérisée s'arrêtait une fois que le courant s'était stabilisé.

Exemple 3 :

Dans une autre variante de l'exemple 1, on a modifié légèrement la composition du bain d'électropolymérisation, d'une part, en réduisant sa teneur en surfactants (3,8 g/l de Triton X-405 et 3,8 g/l de dodécylhydrogénosulfate de sodium) et, d'autre part, en augmentant la quantité de réticulant (1,1 g/l de N-N'-méthylène-bisacrylamide).

Avec ce bain modifié, on a effectué une troisième série d'essais sur des échantillons de tôle d'acier nue plus grands (150 × 70 × 1 mm) dont la surface était dégraissée avec une lessive alcaline.

Dans ce cas, le potentiel en circuit ouvert des échantillons immergés était compris entre -680 et -700 mV/ECS; les potentiels cathodiques appliqués ont été de -850 et -900 mV/ECS; la polarisation cathodique a alors été de 160 et 220 mV.

La densité initiale du courant d'électrolyse était alors comprise entre 0,08 et 0,14 mA/cm², soit un peu plus faible que dans l'exemple 1, et se stabilisait au bout de 2 à 3 mn.

Au bout de ces temps et après rinçage et séchage à l'étuve comme il est décrit dans l'exemple 1, on obtint une couche adhérente de copolymère (PDAA-EHA) d'une épaisseur de 20 à 30 µ sur les deux faces de chaque échantillon.

Exemple 4 :

Comme variante de l'exemple 3, on a procédé de la même manière pour effectuer une quatrième série d'essais sur des échantillons de grand format (150 × 70 × 1 mm), mais qui étaient constitués cette fois-ci de tôle d'acier phosphatée.

Le potentiel des échantillons de tôle phosphatée immergés dans le bain, mesuré en circuit ouvert (OCV), était alors de -660 mV/ECS; les potentiels cathodiques appliqués ont été de -860 et -900 mV/ECS, soit une polarisation cathodique de 200 à 240 mV.

La densité initiale du courant d'électrolyse était alors comprise entre 0,05 et 0,08 mA/cm², donc plus faible que dans le cas de la tôle nue (exemple 3), pour des polarisations égales.

Ce courant se stabilisait au bout de 3 mn et l'on retirait ensuite l'échantillon revêtu du bain.

Après rinçage et séchage à l'étuve tel que décrit dans l'exemple 1, on obtint une couche électropolymérisée d'une épaisseur comprise entre 20 et 25 µ sur les deux faces de chaque échantillon.

Un test de pliage à angle droit montra à nouveau une très bonne adhérence des couches de copolymère sur la tôle phosphatée.

Exemple 5 :

Une couche de copolymère diacétoneacrylamidestyrene est fabriquée par électropolymérisation à partir d'un bain hydro-organique sur un échantillon de tôle d'acier.

On prépare la solution hydro-organique de la manière décrite ci-dessous.

On dissout du styrène monomère jusqu'à saturation dans du carbonate de propylène qui constitue le solvant organique formant 10% du volume de la solution hydro-organique finale.

La solution de styrène dans le solvant organique ainsi obtenue est ensuite mélangée avec une solution électrolytique aqueuse d'Et₄NClO₄ à raison de 4 g/l de solution hydro-organique finale.

Lors du mélange de ces deux solutions, l'excès de styrène passe en émulsion et est éliminé après agitation et décantation.

Il en résulte un mélange liquide homogène auquel on ajoute :

- le diacétoneacrylamide 1M : 169,2 g/l;
- l'initiateur (NH₄)₂ S₂O₈, 0,2% en poids des monomères DAA et styrène : 0,34 g/l;
- l'acide HCl → pH 3.

On obtient ainsi une solution hydro-organique des monomères DAA et styrène, à pH 3, qui constitue le bain d'électropolymérisation (B) dont on remplit la cellule d'électrolyse et dans lequel on immerge l'échantillon constituant la cathode (C) disposée en regard des anodes (A1) et (A2) avec un écart de 17 mm entre cette cathode et chacune de ces anodes.

Dans le présent exemple, la cathode (C) était une plaquette de tôle d'acier nue dégraissée avec une lessive alcaline (70 × 20 × 1 mm). Le potentiel en circuit ouvert (OCV) de cette cathode immergée dans le bain hydro-organique, mesuré par rapport à une électrode standard au calomel saturé, correspondait à -580 mV/ECS.

L'électropolymérisation a été effectuée en appliquant à la cellule une faible tension (inférieure à 1,5 V) et en maintenant l'échantillon à un potentiel cathodique constant de -800 mV/ECS, ce qui correspondait à une polarisation cathodique de 220 mV.

La densité du courant d'électrolyse qui passait dans la cellule avait alors une valeur très faible de 0,07 mA/cm² au début de l'électropolymérisation et décroissait ensuite très rapidement en 30 s à 1 mn pendant la croissance de la couche électropolymérisée.

Comme il ressort des exemples ci-dessus, il est possible de fabriquer de façon rapide et reproductible, sur une tôle d'acier nue ou ayant subi un traitement de surface préalable, une couche électropolymérisée adhérente d'une épaisseur de l'ordre de 10 à 40 µ, constituée par un copolymère de deux monomères acryliques ou vinyliques, soit un monomère principal tel que DAA et un comonomère en très faible quantité (inférieure à 1% en poids de DAA dans ces exemples).

Bien que l'électropolymérisation cathodique soit favorisée par des pH acides allant jusqu'à pH 1, on a choisi un pH de l'ordre de pH 3 et en tout cas inférieur à pH 5 pour la mise en œuvre de l'invention, afin de pouvoir assurer une électropolymérisation satisfaisante non seulement sur une tôle nue, mais aussi sur une tôle ayant subi un traitement de surface, notamment une phosphatation.

En effet, plusieurs essais, dans lesquels on a réduit le pH du bain d'électropolymérisation en le faisant varier de pH 3 à pH 1, ont démontré, d'une part, que la couche de phosphatation est détruite à des pH compris dans cette gamme (pH 1 à 3) et, d'autre part, qu'un pH inférieur à 3 favorisait la polymérisation en masse au sein de la solution, notamment lorsque le bain a été utilisé pendant un certain temps. Ainsi, lorsqu'on a réduit de 3 à 1 le pH des bains ayant servi à recouvrir les échantillons selon les exemples ci-dessus, on a pu constater que le copolymère commençait à précipiter au sein du liquide. Or, la précipitation du copolymère au sein de la solution est évidemment indésirable, car elle est synonyme de manque de reproductibilité et de gaspillage des constituants du bain.

En outre, d'autres essais, dans lesquels on a augmenté le pH notablement en dessus de pH 3, n'ont pas permis la formation d'une couche électropolymérisée dans un temps utile. En effet, ces essais ont montré qu'un pH de l'ordre de ou supérieur à 5 ne permet pas d'obtenir une électropolymérisation satisfaisante.

Il est donc important, afin de pouvoir assurer une électropolymérisation reproductible et rapide lors de la mise en œuvre de l'invention, de maintenir l'acidité du bain à une valeur de l'ordre de pH 3 et inférieure à pH 5.

De même, afin de pouvoir assurer une électropolymérisation en un temps assez bref pour être d'un intérêt pratique, le bain d'électropolymérisation utilisé lors de la mise en œuvre de l'invention doit contenir un initiateur de polymérisation. La quantité de cet initiateur doit cependant être limitée autant que possible, de préférence comprise dans une gamme entre 0,02 et 0,2% en poids des monomères contenus dans le bain, cela afin de pouvoir favoriser l'électropolymérisation désirée tout en évitant une polymérisation en masse au sein du bain.

En effet, on a pu constater qu'en l'absence totale d'initiateur, ou au-dessous d'une certaine quantité d'initiateur, l'électropoly-

mérisation est si lente qu'elle ne présente pas d'intérêt pour beaucoup d'applications industrielles importantes.

En revanche, avec une quantité d'initiateur trop importante, la polymérisation se produit rapidement au sein de la solution, diminuant ainsi la reproductibilité et conduisant en outre à un gaspillage des constituants du bain.

Ainsi, par exemple, lorsqu'on utilise un persulfate tel que $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ ou $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme initiateur, sa quantité sera de préférence de l'ordre de 0,1 à 0,2% en poids des monomères, mais au plus égale à 0,5%. Par contre, dans le cas d'un peroxyde tel que H_2O_2 comme initiateur, la quantité de celui-ci sera de préférence de l'ordre de 0,02%, au moins égale à 0,005% et au plus égale à 0,1% du poids des monomères utilisés dans le bain.

En outre, la polarisation cathodique appliquée pour effectuer l'électropolymérisation conformément à l'invention doit être réduite autant que possible afin de pouvoir produire des espèces radicalaires ou ioniques radicalaires en quantité juste suffisante pour initier l'électropolymérisation à la surface cathodique à revêtir, tout en évitant une polymérisation en masse au sein du bain. A cette fin, la polarisation cathodique de la tôle d'acier sera limitée avantageusement à une valeur inférieure à 0,5 V.

L'emploi d'une très faible polarisation cathodique a d'autre part l'avantage d'éviter ou de limiter considérablement le dégagement d'hydrogène gazeux sur la cathode à revêtir, un tel dégagement pouvant provoquer la formation de cloques et de pores dans la couche déposée par électropolymérisation et devant donc être évité afin de pouvoir obtenir une couche étanche et homogène.

Comme il ressort des exemples décrits ci-dessus, on a limité le potentiel cathodique à des valeurs comprises entre -750 mV/ECS et -950 mV/ECS, auxquelles aucun dégagement d'hydrogène n'a été observé. En outre, dans les exemples sus-décrits, la tension appliquée à la cellule était en tout cas inférieure à 1,5 V.

Il semble évident que la tension appliquée entre les électrodes dépendra de cas en cas, d'une part, de la composition et des propriétés du bain et, d'autre part, de la configuration et de la disposition relative de la cathode (tôle à revêtir) et des anodes (contre-électrodes).

Il ressort donc de ce qui précède que l'on travaille dans des conditions d'électrolyse très voisines des limites inférieures de la décomposition électrolytique de l'eau (tension théorique 1,23 V).

La présente invention permet ainsi d'exclure pratiquement toute polymérisation en masse au sein du bain et de commander la croissance de la couche électropolymérisée pendant un temps limité (30 s à 3 mn selon les exemples décrits), cela par l'intermédiaire d'une électrolyse très faible et bien contrôlée permettant de former une couche étanche et uniforme de façon reproductible.

Il convient de noter enfin qu'une circulation, ou une agitation, du bain serait nécessaire dans le cas d'une tôle à grande surface ou de forme complexe afin d'assurer une homogénéisation du bain et d'éviter des zones de croissance préférentielle de la couche de copolymère. Cette circulation ou agitation du bain devrait cependant être uniforme, car des essais ont montré qu'un mouvement trop turbulent de la solution au contact de la cathode pouvait conduire à la croissance d'une couche non uniforme.

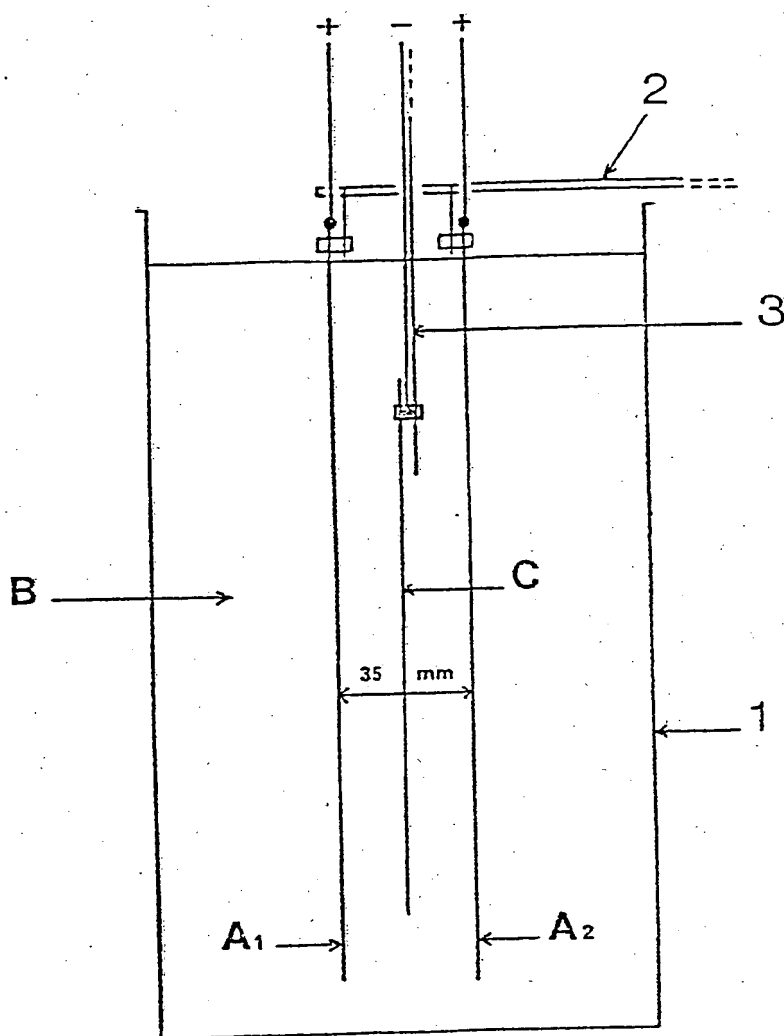


FIG 1

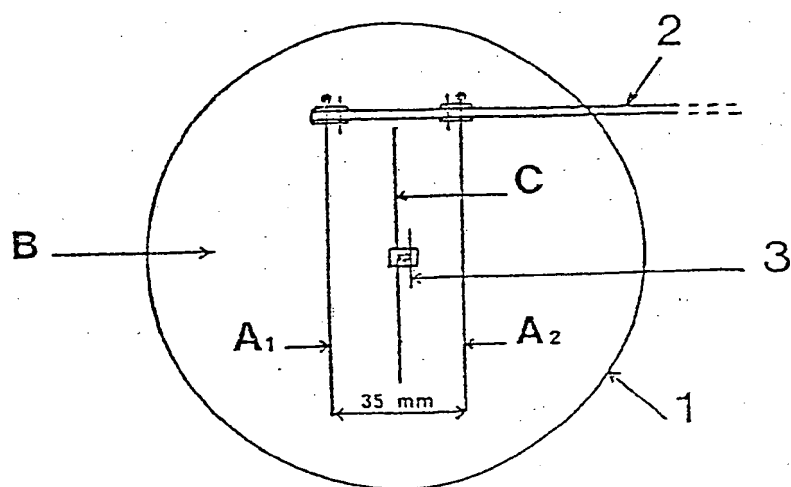


FIG 2